



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 310 482**

⑫ Número de solicitud: 200701763

⑬ Int. Cl.:

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **25.06.2007**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2009**

Fecha de la concesión: **16.12.2009**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **08.01.2010**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
08.01.2010

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, nº 142
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Amat Guerri, Francisco;
Costela González, Ángel;
García-Moreno Gonzalo, Inmaculada;
Liras Torrente, Marta y
Sastre Muñoz, Roberto**

㉑ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉒ Título: **Di- y trifenilen-borodipirrometenos y su utilización como colorantes láser en disolución y en estado sólido.**

㉓ Resumen:

Di- y trifenilen-borodipirrometenos y su utilización como colorantes láser en disolución y en estado sólido.

Colorantes láser di- y trifenilen-borodipirrometenos, basados en la unión covalente de dos cromóforos de distinta naturaleza, cuales son, por un lado el anillo tricíclico de un complejo dipirrometeno.BF₂, al cual se le ha unido en su posición 8 un grupo de dos o tres anillos fenilénicos, como medio activo para la generación de radiación láser, que una vez mecanizados y pulidos, con el fin de obtener la forma geométrica deseada, preferentemente cilíndrica de 1 cm de altura y diámetros variables, con o sin una cara lateral plana de dimensión variable, son adaptables a cualquier cavidad láser para su utilización en optoelectrónica.

ES 2 310 482 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Di- y trifenilen-borodipirrometenos y su utilización como colorantes láser en disolución y en estado sólido.

5 Sector de la técnica

Los láseres de colorante se utilizan en muy diversos campos, tanto en el industrial como en el médico. A título de ejemplo, dentro del campo de la Medicina se utiliza cada vez mas para la destrucción selectiva de tejidos cancerosos, en la denominada *terapia fotodinámica*, así como en la detección y diagnóstico de tumores. Sin embargo, la utilización de estos láseres de colorante implica el empleo de un colorante en disolución líquida, lo cual conlleva una serie de inconvenientes y limitaciones, como son: el empleo de grandes volúmenes de disolventes orgánicos, algunos de los cuales son tóxicos y volátiles; el tener que mantener un flujo constante y uniforme de estas disoluciones dentro de la cavidad láser; el tener que renovar esta disolución del colorante o

bien sustituirla cuando se necesita cambiar la longitud de onda de emisión, así como otra serie de operaciones tediosas que se presentan a la hora de limpiar la cavidad y eliminar dichas disoluciones. Por ello, resulta de gran interés técnico poder disponer de *láseres de colorante en estado sólido*, ya que se evitan dichas inconvenientes por las ventajas que conlleva dichos láseres sobre los láseres líquidos, ya que, además de ser mas compactos, de menor tamaño, mas ligeros, y por tanto mas manejables, permiten trabajar en ausencia total de disolventes, lo cual es de particular importancia en su uso clínico, al tiempo que exigen un mantenimiento mínimo, pudiéndose cambiar el intervalo de emisión láser de una forma rápida y sencilla. Otras ventajas adicionales derivadas del empleo de un láser de colorante en el estado sólido son la libertad de diseño de la cavidad y su bajo precio.

25 Estado de la técnica

Hoy en día existe toda una serie de colorantes disponibles comercialmente que pueden ser utilizados como fuentes de radiación láser monocromática, con unas eficiencias apropiadas y que cubren una amplio intervalo de longitudes de onda de emisión, desde del ultravioleta hasta el infrarrojo pasando por el visible.

Sin embargo, en la aplicación práctica de este tipo de colorantes existen dos factores limitantes: a) su *fotoestabilidad*, ya que tanto la exposición prolongada a la radiación de bombeo, como las altas energías de las mismas, pueden inducir su degradación, con la consiguiente pérdida de su eficiencia como láser y b) el *intervalo de su sintonizabilidad*, ya que habitualmente la mayoría de los colorantes presentan un intervalo muy corto de longitudes de onda al cual su eficiencia láser es aceptable.

Tratando de mejorar la fotoestabilidad de los colorantes láser, desarrollamos toda una serie de nuevas matrices poliméricas, lineales y entrecruzadas, en las que por copolimerización introducíamos covalentemente las moléculas de colorante, consiguiendo de esta forma mejorar la vida útil de estos nuevos láseres, así como toda la serie de ventajas señaladas anteriormente para los láseres de colorante en estado sólido (Patente española 9 50 14 19, **1995** y US Patent 6,281,315 B1, **2001**).

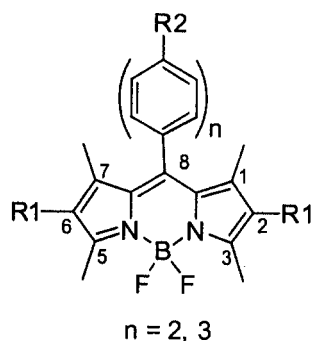
Durante la pasada década, los colorantes denominados como BODIPY o complejos dipirrometenos BF₂, que formalmente corresponden a los 4,4-difluoro-3a,4a,-diaz-4-boro-s-indaceno, adquirieron una notable relevancia como referencia estándar de los colorantes láser, principalmente por su elevada eficiencia en la emisión de luz láser en la región del espectro que abarca desde el amarillo-verde hasta el rojo, tanto en medios líquidos como en matrices sólidas (T. G. Pavlopoulos, *Prog. Quant. Electron.*, 26, 193, **2002**, y A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Handbook of Advances Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H.S. Nalwa, Academic Press, San Diego, USA, Vol.7, p.161, **2001**).

Sin embargo, el comportamiento láser de esta familia de colorantes presenta una indeseable fotoreactividad frente al oxígeno, lo que les hace ser inestables en disolución líquida al ser irradiados en presencia de aire ambiental. Por ello, durante los últimos años hemos llevado a cabo un estudio sistemático sobre la modificación estructural de los sustituyentes de estos colorantes dipirrometénicos, con el objetivo de mejorar sus propiedades y fotoestabilidad. Con este fin, centramos nuestros esfuerzos en establecer el efecto de la sustitución en la posición 8 del anillo pirrometénico, introduciendo, inicialmente, tanto grupos acetoxipolimetilénicos como grupos metacriloxipolimetilénicos, que fueron utilizados como colorantes modelos y colorantes monómeros. Estos nuevos colorantes presentaron, tanto en disolución líquida como en matrices sólidas, una mejor eficiencia láser y una destacable mayor fotoestabilidad, que los correspondientes colorantes láser comerciales cuando eran unidos covalentemente a un polímero (Patente española 2 161 152 19 A1, **2001**; A. Costela., I. García-Moreno, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre, *Appl. Phys. B*, 76, 365, **2003**, y M. Alvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, M. Liras, R. Sastre, *Appl. Phys. B*, 80, 993, **2005**).

A continuación, incorporamos también en dicha posición 8 del anillo indacénico, solo un grupo p-fenilen-acetoxipolimetileno y un grupo p-fenilen-metacriloxipolimetileno, cuyas propiedades fotofísicas y su evaluación como láser demostraron que, tanto en disolución líquida saturada al aire, como en sus copolímeros sólidos con metacrilato de metilo, sus eficiencias en emisión láser y su fotoestabilidad eran mejoradas notablemente (I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López-Arbeloa, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, 108, 3315, **2004**).

Descripción de la invención

La presente invención está basada en una serie de colorantes como emisores de luz láser, cuya estructura esta basada en la unión covalente de dos cromóforos de distinta naturaleza, cuales son, por un lado el anillo tricíclico de un complejo dipirrometeno.BF₂, al cual se le ha unido en su posición 8 un grupo de dos o tres anillos fenilénicos; es decir, que los nuevos colorantes pueden considerarse como resultantes del enlace covalente de un cromóforo p-bifenilo o p-terfenilo en la posición 8 del complejo dipirrometénico.BF₂, de estructura general:



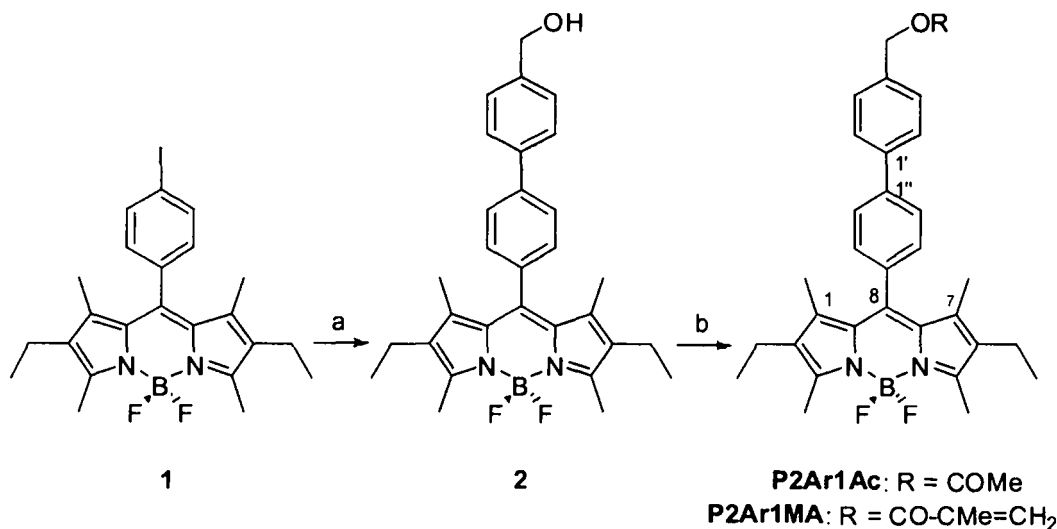
Complejos de p-bifenilen/ p-terfenilen dipirrometeno. BF_2
(PM)

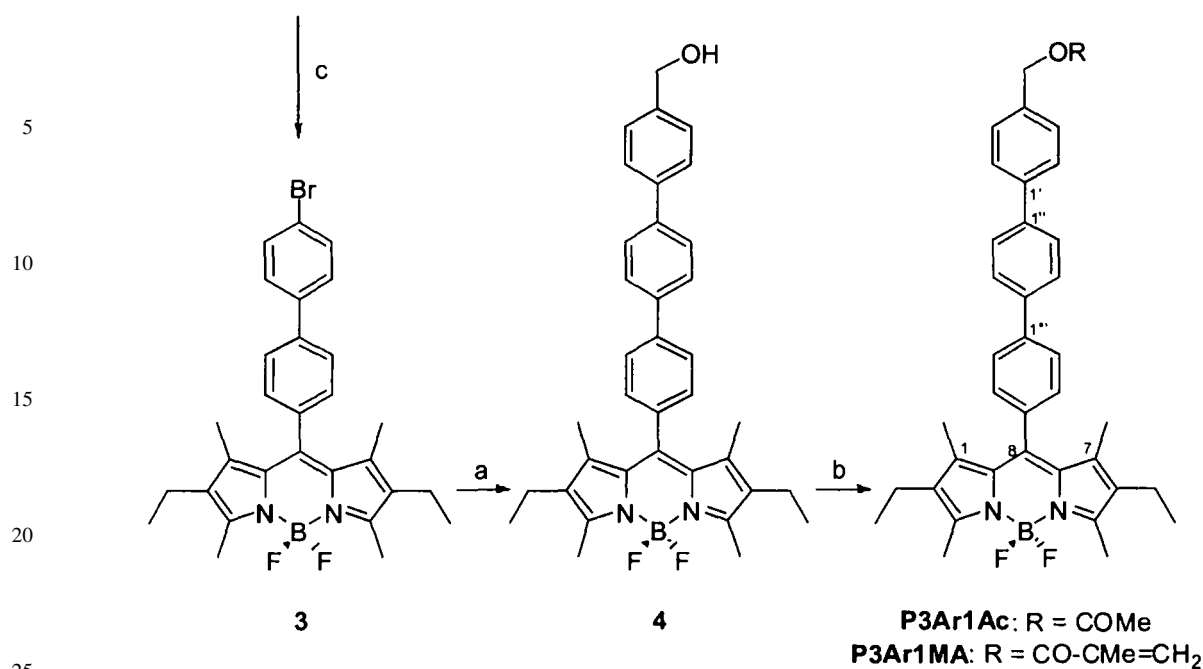
en donde R1 puede ser, preferentemente, hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, ciano, sulfonilo, o carbonato, y R2 un grupo acetoximetileno, acrilóloximetileno o metacrilóloximetileno.



Es decir, que se trata de estructuras en las en cada molécula de colorante están presentes dos cromóforos distintos: uno, correspondiente al anillo del pirrometeno y otro, el correspondiente al di- o terfenilo, que a su vez pueden llevar en su posición *para* un sustituyente saturado o insaturado, susceptible de ser polimerizado.

La inclusión de los grupos p-bifenil y p-terfenil en la molécula de **PM**, se lleva a cabo por, preferentemente, obtención del compuesto 1 (*4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-(4'-iodofenil)enil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno*), a partir del pirrol sustituido por reacción con el cloruro de 4-iodobenzilo y posterior adición de eterato de trifluoruro de boro en presencia de trietilamina, siguiendo los diferentes procedimientos por nosotros descritos en la Patente española 2 161 152 19, **2001**. A partir del compuesto 1 se llevan a cabo reacciones de acoplamiento de Suzuki para obtener los compuestos 2-4, precursores de los colorantes modelo y monómero. Los colorantes modelo y monómero se obtienen siguiendo los procedimientos descritos por nosotros en la Patente española 2 161 152 19, **2001**. Todo ello de acuerdo con el esquema de reacción adjunto:





a) Ácido *p*-hydroximetilfenilborónico (1.1 equiv.), (Ph₃P)₄Pd (0.1 equiv.), THF/aq. 2 M Na₂CO₃ 2:1, reflujo, 3 d; b) CH₃COCl o CH₂=C(CH₃)COCl, CH₂Cl₂, Ar, 40°C, 1-10 h; c) Ácido *p*-bromofenilborónico (1.1 equiv.), (Ph₃P)₄Pd (0.1 equiv.), THF/aq. 2 M Na₂CO₃ 2:1, reflujo, 3 d.

Estos complejos conservan intactos su grupos cromóforos y además, en el caso de los monómeros insaturados, pueden polimerizarse y copolimerizarse con monómeros convencionales a través de su doble enlace, vía poliadición, o bien se puede partir de polímeros con sustituyentes laterales de su cadena principal susceptibles de poder reaccionar con los nuevos complejos **PM** objeto de la presente patente, siguiendo los procedimientos, métodos y condiciones descritos en nuestra Patente española 2 161 152 19, **2001**.

Una vez obtenidas las matrices poliméricas portadoras de los colorantes láser en las proporciones y concentraciones adecuadas, se procede a su mecanizado y pulido, siguiendo los procedimientos habituales en el mecanizado de materiales, hasta alcanzar la forma y dimensiones geométricas deseadas.

Para la evaluación como medio activo para la generación de radiación láser de los nuevos materiales, objeto de la presente patente, se pueden utilizar diferentes montajes de los comúnmente empleados en los dispositivos láser conocidos, aunque en el presente caso se recomiendan los dos descritos en nuestra Patente española 2 161 152 19, **2001**, así como las cavidades, sistema de bombeo y procedimientos detallados en la misma.

Para la determinación del rendimiento cuántico de degradación (ϕ_D) definido como la relación entre los moles de colorante desaparecidos en el tiempo de irradiación t y los einsteins (moles de fotones) absorbidos por el colorante en el mismo tiempo, se utilizaron procedimientos también descritos anteriormente en (F. Amat-Guerri, M. Liras, M. L. Carrascoso, R. Sastre, *Photochem. Photobiol.* **2003**, 77, 577-584).

Para la determinación de la constante de reactividad, k_r , con oxígeno singlete O₂(¹Δ_g) generado con azul de metileno, se emplea un método descrito por nuestro grupo de investigación en (I. García-Moreno, F. Amat-Guerri, M. Liras, A. Costela, L. Infantes, R. Sastre, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *Adv. Func. Mater.* **2007**, en prensa).

Los resultados de la evaluación como emisores de luz láser de estos nuevos complejos **PM** bicromofóricos, una vez cuantificados los parámetros definidos en el párrafo anterior, tanto en disolución líquida como disueltos en diferentes matrices poliméricas sólidas, así como, preferentemente, unidos covalentemente a un polímero, demuestran una mejora sustancial de sus eficiencias de emisión láser y de su fotoestabilidad bajo condiciones drásticas de bombeo (10 Hz), de forma que superan los valores y resultados anteriormente conseguidos con otros colorantes láser con solo el cromóforo dipirrometénico (Patente española 2 161 152 19, **2001**), sin los grupos fenilénicos, según se cuantifica y pone en evidencia en alguno de los ejemplos que se describen a continuación.

Ejemplos de realización de la invención

Como ejemplos mas representativos de los productos y materiales aquí patentados, a continuación se describen: 1) la obtención de complejos dipirrometénicos.BF₂ que son los precursores de los complejos **PM**, objeto de la presente

patente, que llevan en la posición 8 de su molécula otro cromóforo, p-bifenileno o p-terfenileno, como espaciador entre el complejo dipirrometeno.BF₂ y un doble enlace susceptible de ser polimerizado y/o copolimerizado con un monómero, o bien con mezclas de monómeros convencionales; 2) la obtención de los **PM** que llevan en la posición 8 de su molécula otro cromóforo, p-bifenileno o p-terfenileno, los cuales a su vez llevan un doble enlace como sustituyente del anillo en su posición para, susceptible de ser polimerizado y/o copolimerizado con un monómero o mezclas de monómeros convencionales; 3) los complejos **PM** que son modelos, sin el doble enlace polimerizable, de los anteriores colorantes insaturados monoméricos; 4) el modo de llevar a cabo la copolimerización de estos colorantes monoméricos con otros monómeros convencionales; 5) la evaluación como emisores de luz láser de los copolímeros obtenidos con dichos colorantes monoméricos; 6) evaluación de la fotoestabilidad de los colorantes modelos.

Tanto los productos de bajo peso molecular como los polímeros aquí descritos se identificaron de modo inequívoco empleando las técnicas habitualmente utilizadas en el análisis de compuestos orgánicos.

Ejemplo 1

Obtención de complejos dipirrometeno.BF₂ precursores de modelos y monómeros

Una mezcla del compuesto 1, ácido *p*-hidroximetilfenilborónico (225 mg, 0.44 mmol) (para la síntesis de 2) o ácido *p*-bromofenilborónico (74 mg, 0.48 mmol) (para la síntesis de 3) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (52 mg, 0.044 mmol) en THF/Na₂CO₃ aq. 2M 2:1 v/v (50 mL) se refluxe durante 3 días. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se extrae con acetato de etilo, y los extractos orgánicos se lavan con agua y se secan con sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el bruto de reacción se purifica por cromatografía en columna de gel sílice, usando como eluyente mezclas de hexano/acetato de etilo 90:10 v/v para la purificación de 2 (rendimiento del 60%, recuperando un 20% de 1), o 99:1 v/v para la purificación de 3 (rendimiento del 71%). El compuesto precursor 4 se obtuvo de manera similar por el acoplamiento entre el compuesto 3 (148 mg, 0.27 mmol) y ácido *p*-hidroximetilfenilborónico (45 mg, 0.30 mmol) en presencia del mismo catalizador de Pd(0) (32 mg, 0.027 mmol) (rendimiento del 27%, recuperando el 62% de 3). Se purifica por cromatografía en columna de gel sílice, usando como eluyente mezclas de hexano/acetato de etilo 80:20 v/v.

Datos de la caracterización de los compuestos precursores obtenidos

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-(4'-hidroximetilbifenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (Compuesto 2)

Cristales rojos; rendimiento 60% (recuperando un 20% de 1); pf 267°C. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.32 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.29 (c, *J* = 7.5 Hz, 4 H, 2×CH₂CH₂), 2.52 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 4.75 (s, 2 H, CH₂OH), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 11.8 (CH₃PM), 12.5 (CH₃PM), 14.6 (CH₃CH₂), 17.0 (CH₃CH₂), 64.9 (CH₂OH), 127.2, 127.4, 128.5, 128.8, (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5''), 128.8 (C-7a/C-8a), 133.0 (C-2/C-6), 134.7 (C-1''), 132.7 (C-4''), 138.3 (C-1/C-7), 139.5 (C-8), 140.0, 141.0 (C-1', C-4'), 153.9 (C-3/C-5). MS IE *m/z* (%): 486 (masa nominal, M⁺) (100), 471 (78), 455 (7), 440 (7), 243 (14). IR (KBr) ν_{max}: 3391, 1613, 1540, 1192, 995 cm⁻¹.

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-(4'-bromobifenil)-4-bora-3a,4a-biaza-s-indaceno (Compuesto 3)

Cristales rojos; rendimiento 71%; pf 250°C. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.34 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.30 (c, *J* = 7.5 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.54 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 7.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 11.8 (CH₃PM), 12.5 (CH₃PM), 14.6 (CH₃CH₂), 17.0 (CH₃CH₂), 122.0 (C-4'), 127.3, 128.6 (C-2'/C-6', C-3'/C-5'), 129.0 (C-2'/C-6'), 130.7 (C-7a/C-8a), 132.0 (C-3'/C-5'), 132.8 (C-2/C-6), 135 (C-4''), 138.3 (C-1/C-7), 139.0 (C-1'), 139.6 (C-8), 140.1 (C-1''), 153.8 (C-3/C-5). IR (KBr) ν_{max}: 2961, 2920, 2862, 1539, 1476, 1317, 1188, 1069, 978 cm⁻¹. MS IE *m/z* (%): 534 (masa nominal, M⁺) (100), 521 (81), 519 (82), 456 (57), 441 (54), 260 (17), 220 (9), 205 (16).

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-(4'-hidroximetil-p-terfenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (Compuesto 4)

Cristales rojos; rendimiento 27% (recuperando 3 62%); pf 235°C. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.99 (t, *J* = 7.6 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.36 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.31 (c, *J* = 7.6 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.55 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 4.80 (s, 2 H, CH₂OH), 7.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 12.1 (CH₃PM), 12.7 (CH₃PM), 14.8 (CH₃CH₂), 17.3 (CH₃CH₂), 65.3 (CH₂OH), 127.4, 127.53, 127.57, 127.6, 127.78, 129.1 (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5''), 129.0 (C-7a/C-8a), 131.0 (C-2/C-6), 133.0 (C-1''), 135.0 (C-4''), 138.6 (C-1/C-7), 139.2 (C-8), 140.1, 140.37, 141.1, 141.46, (C-1', C-4', C-1'', C-4''), 153.9 (C-3/C-5). IR (KBr) ν_{max}: 3405, 1743, 1631, 1537, 1472, 1315, 1186, 978 cm⁻¹. MS IE *m/z* (%): 562 (masa nominal, M⁺) (62), 546 (14), 281 (11), 259 (16), 186 (13), 171 (10), 157 (11), 129 (36), 97 (39), 83 (45), 69 (68), 57 (79), 43 (100).

ES 2 310 482 B1

Ejemplo 2

Obtención de complejos dipirrometeno.BF₂, di- y trifenílenicos monómeros

Una disolución de cloruro de metacriloilo (104 mg, 1 mmol) y el intermedio 2 (121 mg, 0.25 mmol) o el intermedio 4 (140 mg, 0.25 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) y en presencia de trietilamina se mantiene bajo agitación a 40°C en la oscuridad, durante 1-10 h bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se extrae con diclorometano, y los extractos orgánicos se lavan con agua y se secan con sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el bruto de reacción se purifica por cromatografía en columna de gel sílice, usando como eluyente mezclas de hexano/acetato de etilo 90:10 a 80:20 v/v, y recristalizando de hexano a -78°C.

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-[(4'-metacriloiloximetil)di-p-fenilenil]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (P2Ar1MA)

Cristales rojos; rendimiento 63%; pf 201°C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.35 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.0 (t, J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃C=), 2.31 (c, J = 7.5 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.55 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 5.26 (s, 2 H, CH₂O), 5.61 (m, 1 H, CHH=CMe), 6.19 (m, 1 H, CHH=CMe), 7.36 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 11.8 (CH₃PM), 12.5 (CH₃PM), 14.6 (CH₃CH₂), 17.0 (CH₃CH₂), 18.3 (CH₃C=CH₂), 66.0 (CH₂O), 125.9 (CH₂=CMe), 127.1, 127.4, 128.8, 128.9 (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5''), 130.7 (C-7a/C-8a), 132.7 (C-2/C-6), 134.9 (C-1'), 135.7 (C-4'), 136.1 (MeC=CH₂), 138.3 (C-1/C-7), 139.7 (C-8), 139.9, 140.8 (C-1'', C-4''), 153.7 (C-3/C-5), 167.2 (C=O). IR (KBr) ν_{max}: 1719, 1538, 1476, 1315, 1186, 977 cm⁻¹. MS IE m/z (%): 554 (masa nominal, M⁺) (100), 539 (57), 469 (10), 454 (8), 227 (11). HRMS IE: calculado para C₃₄H₃₇BF₂N₂O₂, 554.29161; encontrado, 554.29028.

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-[(4'-metacriloiloximetil)-p-terfenilenil]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (P3Ar1MA)

Cristales rojos; rendimiento 73%; pf 236°C. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.37 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.0 (dd, J = 1.0, 1.5 Hz, 3 H, CH₃C=CH₂), 2.32 (c, J = 7.5 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.56 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 5.27 (s, 2 H, CH₂O), 5.62 (dc, J = 1.5, 1.6 Hz, 1 H, CHH=CMe), 6.20 (dc, J = 1.6, 1.0 Hz, 1 H, CHH=CMe), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, 2×H-Ar). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 11.8 (CH₃PM), 12.5 (CH₃PM), 14.6 (CH₃CH₂), 17.1 (CH₃CH₂), 18.3 (CH₃C=CH₂), 66.1 (CH₂O), 125.9 (CH₂=CMe), 127.1, 127.3, 127.4, 128.6, 128.8, (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5''), 130.7 (C-7a/C-8a), 132.7 (C-2/C-6), 134.9 (C-1'), 135.7 (C-4'), 136.1 (MeC=CH₂), 138.3 (C-1/C-7), 139.8 (C-8), 139.0, 140.1, 140.3, 140.7 (C-1'', C-4'', C-1''', C-4'''), 153.8 (C-3/C-5), 167.2 (C=O). IR (KBr) ν_{max}: 1718, 1540, 1476, 1315, 1191, 978 cm⁻¹. MS EI m/z (%): 630 (masa nominal, M⁺) (100), 615 (41), 545 (11), 285 (9), 265 (37), 141 (10), 129 (10), 97 (22), 83 (22), 69 (64), 57 (44), 41 (50). HRMS EI: calculado para C₄₀H₄₁BF₂N₂O₂, 630.32291; encontrado, 630.32153.

Ejemplo 3

Obtención de complejos dipirrometeno.BF₂ di- y trifenílenicos modelos

Una disolución de cloruro de acetilo (78 mg, 1 mmol) y el intermedio 2 (121 mg, 0.25 mmol) o el intermedio 4 (140 mg, 0.25 mmol) en diclorometano (30 mL) y en presencia de trietilamina, se mantiene bajo agitación a 40°C en la oscuridad, durante 1-10 h bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se extrae con diclorometano, y los extractos orgánicos se lavan con agua y se secan con sulfato sódico. Se elimina el disolvente a presión reducida y el bruto de reacción se purifica por cromatografía en columna de gel sílice, usando como eluyente mezclas de hexano/acetato de etilo 90:10 a 80:20 v/v, y recristalizando de hexano a -78°C.

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-[(4'-acetoximetil)di-p-fenilenil]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (P2Ar1Ac)

Cristales rojos; rendimiento 55%; pf 195°C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 1.2 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.34 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.12 (s, 3 H, CH₃CO), 2.30 (c, J = 7.3 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.53 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 5.17 (s, 2 H, CH₂O), 7.35 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.48 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.69 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar), 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 2×H-Ar). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 11.8 (CH₃PM), 12.5 (CH₃PM), 14.6 (CH₃CH₂), 17.0 (CH₃CH₂), 65.9 (CH₂O), 127.2, 127.4, 128.8, 128.9 (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5''), 130.7 (C-7a/C-8a), 132.7 (C-2/C-6), 134.9 (C-1'), 135.5 (C-4'), 138.3 (C-1/C-7), 139.7 (C-8), 140.1, 140.8 (C-1'', C-4''), 153.8 (C-3/C-5), 170.8 (C=O). IR (KBr) ν_{max}: 1742, 1539, 1474, 1314, 1184, 976 cm⁻¹. UV-vis (Etanol) λ_{max} (ε, M⁻¹cm⁻¹): 262 (27000), 523 (59000) nm. UV-vis (ciclohexano) λ_{max} (ε, M⁻¹cm⁻¹): 261 (27000), 526 (59000) nm. MS EI m/z (%): 528 (masa nominal, M⁺) (98), 513 (65), 484 (11), 469 (14), 281 (17), 230 (23), 168 (33), 131 (78), 44 (100). HRMS (EI): calculado para C₃₂H₃₅BF₂N₂O₂, 528.27596; encontrado 528.27564.

ES 2 310 482 B1

4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetrametil-2,6-dietil-8-[(4'-acetoximetil)-p-terfenilenil]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (P3Ar1Ac)

Cristales rojos; rendimiento 55%; pf 220°C. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, 2×CH₃CH₂), 1.34 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{1,7}), 2.12 (s, 3 H, CH₃CO), 2.29 (c, *J* = 7.5 Hz, 4 H, 2×CH₃CH₂), 2.53 (s, 6 H, 2×CH₃PM_{3,5}), 5.16 (s, 2 H, CH₂O), 7.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2×*H*-Ar), 7.5-7.8 (m, 8 H, 8×*H*-Ar). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 12.0 (CH₃PM), 12.7 (CH₃PM), 14.8 (CH₃CH₂), 17.3 (CH₃CH₂), 66.3 (CH₂O), 127.4, 127.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0 (C-2'/C-6', C-3'/C-5', C-2''/C-6'', C-3''/C-5'', C-2'''/C-6''', C-3'''/C-5'''), 129.1 (C-7a/C-8a), 131.0 (C-2/C-6), 133.0 (C-1'''), 135.4 (C-4'''), 138.5 (C-1/C-7), 139.3 (C-8), 140.1, 140.3, 140.7, 141.0 (C-1', C-4', C-1'', C-4''), 153.9 (C-3/C-5), 170.8 (C=O). IR (KBr) ν_{max} 1743, 1631, 1539, 1476, 1315, 1186, 978 cm⁻¹. UV-vis (Etanol) λ_{max} (ε, M⁻¹cm⁻¹): 283 (29000), 523 (61000) nm. UV-vis (ciclohexano)/λ_{max} (ε, M⁻¹cm⁻¹): 283 (24000), 526 (55000). MS IE *m/z* (%): 604 (masa nominal, M⁺) (30), 589 (14), 280 (16), 268 (12), 230 (17), 218 (19), 180 (31), 169 (24), 150 (19), 131 (88), 69 (68), 51 (62), 44 (100). HRMS EI: calculado para C₃₈H₃₉BF₂N₂O₂, 604.30726; encontrado, 604.30634.

Ejemplo 4

Obtención de los copolímeros de ambos colorantes monoméricos

Los colorantes monoméricos *P2Ar1MA* y *P3Ar1MA*, así como sus correspondientes modelos *P2Ar1Ac* y *P3Ar1Ac*, todos ellos a unas concentraciones de 0,8 y 1,5 mM, se disuelven por separado en metacrilato de metilo puro (10 ml) mediante agitación y posterior tratamiento en un baño de ultrasonidos. A cada una de estas dos disoluciones se les añade el iniciador azobisisobutironitrilo (10 mg; 0,06 mmol). Ambas disoluciones se microfiltran con una membrana de 0,2 micras de tamaño de poro y se vierten sobre unos moldes cilíndricos de polipropileno de 12 cm de diámetro interior, en los que ambas disoluciones se desoxigenan mediante borboteo de argón o nitrógeno puros sumergiendo en dichas disoluciones un capilar durante unos diez minutos. Los moldes se cierran y sellan bajo atmósfera inerte y se mantiene a 40°C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, ambas muestras habrán solidificado, subiéndose entonces la temperatura hasta los 50°C, temperatura a la cual se mantienen ambos moldes durante al menos 24 horas. A continuación, se sube de nuevo la temperatura lentamente (50°C/día), hasta alcanzar los 80°C, manteniéndose en esta temperatura durante 2 horas mas, para a continuación enfriar lentamente ambos moldes hasta alcanzar la temperatura ambiente, pudiéndose entonces desmoldear ambas piezas.

Ejemplo 5

Evaluación de los nuevos colorantes como emisores de radiación láser

La utilización de los nuevos complejos **PM**, objeto de la presente patente, como emisores de luz láser, tanto en disolución en diferentes disolventes orgánicos y en diferentes polímeros, como anclados por enlace covalente mediante copolimerización con diferentes polímeros de tipo acrílico y metacrílico, lineales o entrecruzados, han demostrado tener unos valores de eficiencia, sintonizabilidad y fotoestabilidad que les hacen viables para ser empleados como emisores de luz láser, mejorando sustancialmente a los colorantes dipirrometénicos.BF₂, así como a otros colorantes de la misma familia anteriormente descritos por nosotros, sin los cromóforos di- y trifenilénicos.

En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros láser, longitud de onda de emisión láser y eficiencia, de los colorantes modelos en función de la concentración en diferentes disolventes. Se puede comprobar que se obtienen eficiencias láser de hasta el 80%, en un intervalo de longitudes de onda de 546-570 nm. En los dos casos, la eficiencia aumenta con la concentración hasta un valor máximo, localizado en torno a 0.45-0.8 mM, dependiendo de la naturaleza del disolvente. Los dos colorantes modelo muestran un comportamiento excelente cuando el medio líquido es acetato de etilo. De los dos colorantes evaluados, el que presenta una mayor eficiencia es el *P3Ar1Ac*.

Tabla 1. Parámetros láser, eficiencia (Eff (%)) y longitud de onda de emisión láser (λ_{max}) de **P2Ar1Ac** y **P3Ar1Ac** en función de la concentración de colorante en diferentes disolventes.

Colo Rante	Disol- vente	0.20×10 ⁻³ M		0.45×10 ⁻³ M		0.60×10 ⁻³ M		0.80×10 ⁻³ M		1.00×10 ⁻³ M		1.50×10 ⁻³ M	
		Eff (%)	λ_{max} (nm)	Eff (%)	λ_{max} (nm)	Eff (%)	λ_{max} (nm)	Eff (%)	λ_{max} (nm)	Eff (%)	λ_{max} (nm)	Eff (%)	λ_{max} (nm)
P2Ar1Ac	Ciclohe- xano	32	551	36	554	38	556	42	555	32	563	18	569
	tolueno	27	550	55	553	53	557	46	559	43	560	27	565
	acetato de etilo	33	546	57	551	59	553	66	555	63	555	56	560
	etanol	31	546	58	551	54	553	53	553	45	557	35	561
	trifluoroeta nol	25	547	53	549	59	553	60	554	57	556	49	556
P3Ar1Ac	ciclohexano	45	553	47	549	43	556	40	555	39	570	a	
	tolueno	45	552	54	556	57	559	55	561	50	562	34	566
	acetato de etilo	60	551	76	553	79	555	80	556	70	562	59	569
	etanol	35	550	47	553	59	556	38	557	a			

En la tabla 2 se describe la caracterización láser, eficiencia y longitud de onda, de las muestras de colorantes modelo disueltos en matrices poliméricas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y de los colorantes monómero copolimerizados con MMA a dos concentraciones diferentes, de 0.8 y 1.5 mM.

TABLA 2

Caracterización láser de colorantes modelo ($n = 2, 3$) (PnAr1Ac) y monómero (PnAr1MA) disueltos en PMMA y copolimerizados con MMA, respectivamente. Energía de bombeo: 5 mJ/pulso; velocidad de repetición 10 Hz

Material	$c/10^{-3}$ (M)	λ_{\max} (nm)	Eff (%)	Fotoestabilidad láser ^b	
				$I_{60\ 000}$ (%)	$I_{100\ 000}$ (%)
P2Ar1Ac/PMMA	0.80	552	28	59	51
	1.5	557	31	82	76
COP (P2Ar1MA-MMA)	0.80	556	29	43	38
	1.5	557	23	67	66
P3Ar1Ac/PMMA	0.80	556	23	81	72
	1.5	562	24	81	70
COP (P3Ar1MA-MMA)	0.80	557	22	41	38
	1.5	558	18	66	57

^a c : concentración de colorante; λ_{\max} : longitudes de onda de emisión láser; Eff: eficiencia láser.

^b Intensidad de la salida del láser de colorante después de n pulsos de bombeo en la misma posición de la muestra, referida a la intensidad inicial I_0 : I_n (%) = $(I_n / I_0) \times 100$.

En todos los casos, la longitud de onda de emisión láser es similar, con un desplazamiento a energías más bajas a medida que se aumenta la concentración, como consecuencia del aumento de fenómenos de reabsorción/reemisión. La longitud de onda láser se localiza en el intervalo 552-557 nm para una concentración de colorante de 0.8 mM, mientras que se desplaza a 557-562 nm cuando la concentración del colorante es 1.5 mM. Los colorantes modelos disueltos en PMMA muestran eficiencias más altas cuando la concentración es mayor, dándose el caso contrario cuando los colorantes monómero están anclados covalentemente a MMA.

En la tabla 2 se refleja, también, la fotoestabilidad de las muestras bajo irradiación con un láser de bombeo a 532 nm, manteniendo siempre la luz láser incidente sobre la muestra en la misma posición. Con las muestras objeto de la patente se consiguen unas fotoestabilidades del 38-71%, después de 100 000 pulsos de bombeo a una velocidad de repetición de 10 Hz, lo que representa que son un orden de magnitud superiores a las fotoestabilidades encontradas para otros complejos dipirrometenicos.BF₂ comerciales y aquellos otros anteriormente por nosotros descritos (Patente española 2 161 152 19, **2001**), sin los cromóforos di- y trifenílicos.

Ejemplo 6

Evaluación de la degradación de los colorantes modelos

Con el fin de ilustrar la fotoestabilidad de los nuevos colorantes láser sintetizados, se llevó a cabo la determinación de sus rendimientos cuánticos de degradación bajo irradiación con luz W (310 nm) (ϕ_{D-UV}) y con luz visible (525 nm) (ϕ_{D-Vis}), así como la cuantificación de la constante de reactividad con oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$), cuyos resultados se muestran en la tabla 3. Con el fin de establecer comparaciones, se incluye también en esta tabla los datos obtenidos para el colorante comercial PM567 utilizado como referencia.

TABLA 3

Rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_f), tiempos de vida (τ), rendimientos cuánticos de fotodegradación bajo irradiación con luz UV (310 nm) (ϕ_{D-UV}) y bajo irradiación con luz visible (525 nm) (ϕ_{D-Vis}), y constante de velocidad (k_r). Disolvente: etanol

Colorante	ϕ_{D-UV} (10^{-7})	ϕ_{D-Vis} (10^{-7})	k_r^a ($10^6 M^{-1}s^{-1}$)
PM567	1950	5.7	6.5
P2Ar1Ac	1300	2.8	1.2
P3Ar1Ac	1530	2.9	1.9

^a Generación de $O_2(^1\Delta_g)$ con Azul de metileno (AM),
 $[colorante] = 2.5 \times 10^{-5} M$ y $[AM] = 3 \times 10^{-5} M$.
 Usando como referencia $k_{rR} (PM567) = 6.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$.

Independientemente de la longitud de onda empleada en su irradiación, los colorantes modelo (PnAr1Ac) (n = 2, 3) muestran un rendimiento cuántico de degradación menor. Así, para el caso de la irradiación con luz visible, dicho valor es la mitad del obtenido para el colorante comercial PM567 utilizado como referencia, lo que significa que estos nuevos colorantes modelo son doblemente más estables que el colorante comercial. Por otro lado, si se analizan las constantes de reactividad con oxígeno singlete, k_r , se observa que dichos valores son hasta tres veces inferiores al del colorante comercial PM567, tal y como se deduce de la figura 1, (que muestra la determinación de los valores de k_r , a partir de las pendientes de estas rectas experimentales), de donde se obtienen los valores de k_r , a partir de las pendientes de las respectivas rectas experimentales; lo que significa que su estabilidad frente al oxígeno singlete es tres veces superior que la del colorante comercial PM567.

Dichas diferencias de nuevo demuestran y ponen de manifiesto la mayor estabilidad de los nuevos colorantes aquí obtenidos, respecto de los colorantes dipirrometánicos. BF_2 comerciales, así como de los otros colorantes de esta misma familia anteriormente por nosotros descritos, sin los grupos fenilénicos.

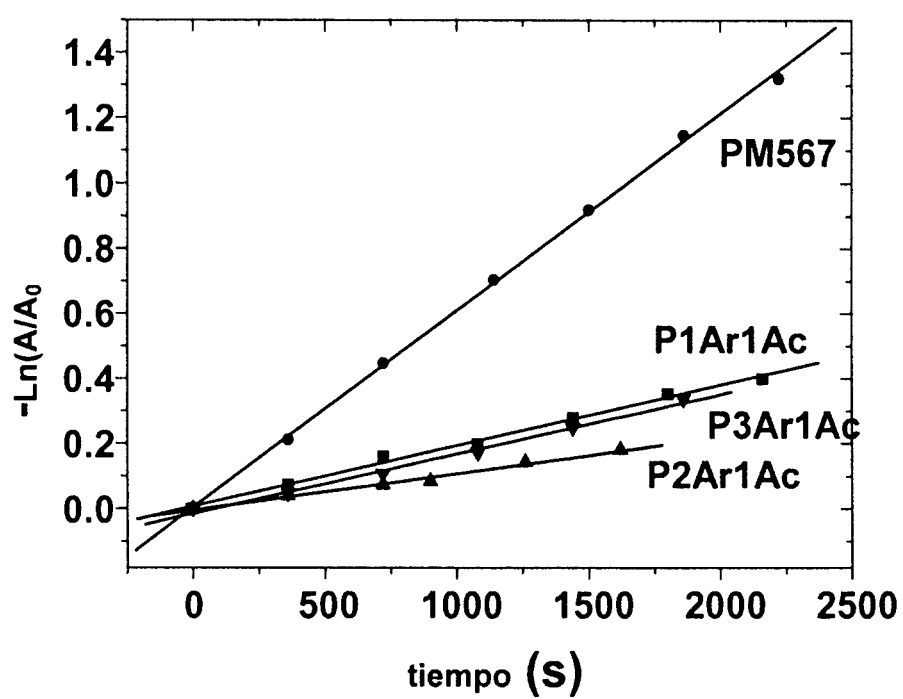


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 310 482

⑫ Nº de solicitud: 200701763

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.06.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MONTEJANO, H. A. et al. "Triplet-state spectroscopy of dipyrromethene-BF ₂ laser dyes" Journal of Photochemistry and Photobiology A., 2006, volumen 181, páginas 142-146. Ver página 142, columna 2, párrafos 2,3.	1,3,5,6
X	GARCIA-MORENO A. "8-Phenyl-Substituted Dipyrromethene-BF ₂ Complexes as Highly Efficient and Photostable Laser Dyes". The Journal of Physical Chemistry, 2004, volumen 108, páginas 3315-3323. Ver página 3316, esquema 2; página 3316, columna 2, párrafos 4,5.	4
A	ES 2161152 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.11.2001, página 6, párrafo 1; figura 1.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.10.2008

Examinador

N. Martín Laso

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)